



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : B65D 65/46, C08L 5/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/12986 (43) Date de publication internationale: 8 juillet 1993 (08.07.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/01240 (22) Date de dépôt international: 29 décembre 1992 (29.12.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/16485 31 décembre 1991 (31.12.91) FR (71) Déposant: C.R.E.C.A. [FR/FR]; 140, boulevard de Creac'h-Gwen, Pôle Innovation Quimper-Atlantique, F- 29000 Quimper (FR). (72) Inventeur: TROADEC, Jean-René ; Lambell, F-29128 Tré- gunc (FR). (74) Mandataire: LE FAOU, Daniel; Cabinet Regimbeau, 11, rue Franz-Heller, Centre d'Affaires Patton, B.P. 19107, F-35019 Rennes Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BB, BR, CA, CS, FI, JP, KP, KR, MG, NO, PL, RU, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>

(54) Title: COMPOSITION FOR THE FABRICATION OF A FILM AT LEAST PARTIALLY BIODEGRADABLE AND FILM THUS OBTAINED

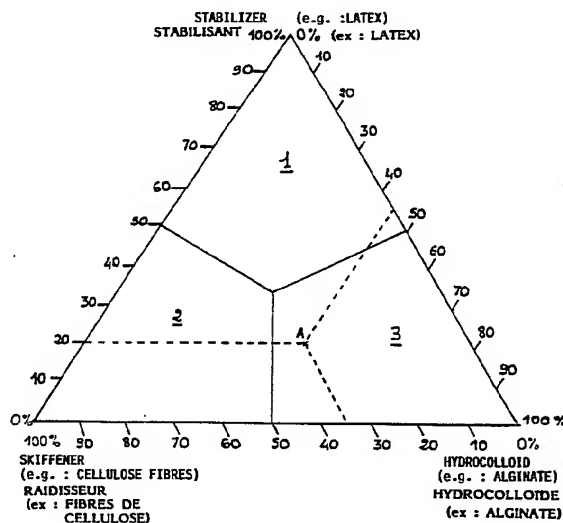
(54) Titre: COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN FILM AU MOINS PARTIELLEMENT BIODEGRADABLE ET FILM AINSI OBTENU

(57) Abstract

The invention relates to a composition for the fabrication of a film at least partially biodegradable. The film is intended to form a package or to be bonded to at least one wall of a package-forming support. Said composition is comprised of a mixture consisting of a hydrocolloid-based material, particularly of algal origin, and of one or a plurality of other components selected amongst stabilizers and stiffeners, said other component or components conferring to the film mechanical resistance properties. The invention also relates to a film obtained from said composition.

(57) Abrégé

L'invention concerne une composition pour la fabrication d'un film au moins partiellement biodégradable. Le film est destiné à constituer un emballage en lui-même ou à être contrecollé sur au moins une paroi d'un support formant emballage. Cette composition comprend un mélange formé d'une masse à base d'hydrocolloïdes, notamment d'origine algale, et d'un ou plusieurs autres composants choisis parmi les stabilisants et les raidisseurs, ce ou ces autres composants conférant au film des propriétés de résistance mécanique. L'invention concerne également le film obtenu à partir de cette composition.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

**COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN FILM AU MOINS
PARTIELLEMENT BIODEGRADABLE ET FILM AINSI OBTENU**

La présente invention concerne une composition pour la fabrication d'un film au moins partiellement biodégradable. Ce film est destiné à constituer en lui-même un emballage ou à être contrecollé sur au moins une paroi d'un support qui forme un emballage.

5 L'invention concerne également le film obtenu à partir de cette composition.

Une très grande partie des emballages utilisés à l'heure actuelle sont formés de matières plastiques. Cette tendance découle du faible coût et de la grande maléabilité industrielle de ces matières, ainsi
10 que du nombre varié de formes sous lesquelles elles peuvent être employées.

Parmi celles-ci, le polyéthylène, le polyester et le chlorure de polyvinyle sont les plus fréquemment utilisés.

Toutefois, ces polymères sont issus essentiellement du
15 craquage du pétrole, cette technique nécessitant la consommation d'une quantité d'énergie relativement importante. Or, de nombreux pays ont maintenant pour objectif de réduire leur consommation énergétique.

De plus, les pays industrialisés, pour des raisons d'ordre écologique, tendent à réduire l'emploi des matières plastiques, notamment
20 pour l'emballage. Il est en effet bien connu que ces matériaux présentent une aptitude à se dégrader très faible ou nulle. Ils constituent de ce fait une source de pollution importante.

On a bien entendu proposé de modifier les polymères synthétiques utilisés en tant qu'emballages, par exemple en modifiant leur
25 structure ou en les couplant avec d'autres molécules, pour les rendre sensibles au processus de dégradation naturelle. Toutefois, les matériaux obtenus ne se dégradent que très partiellement, ce qui apparaît insuffisant compte tenu des énormes quantités d'emballages employés.

La prise de conscience des consommateurs vis-à-vis des
30 problèmes écologiques a provoqué une désaffection de ceux-ci pour les emballages en matière plastique au profit d'emballages constitués par des

produits d'origine naturelle. Malheureusement, ces produits d'origine naturelle n'offrent pas les mêmes caractéristiques que les matières plastiques. C'est notamment le cas du papier et du carton. Avec ces matériaux, on ne peut pas obtenir des emballages se présentant sous la
5 forme d'un film.

De plus, ces matériaux présentent également l'inconvénient d'être perméables à l'humidité et aux graisses. C'est pourquoi on a plus souvent recours à des conditionnements composites formés d'une couche de papier ou de carton et d'une épaisseur de film en matière plastique
10 contrecollée à l'intérieur de l'emballage, en vue de donner à ce dernier une bonne qualité d'étanchéité à l'humidité et aux graisses. Bien entendu, ce type d'emballage présente un degré de biodégradabilité supérieur aux emballages tout en matière plastique mais il n'en reste pas moins difficile à dégrader et, de ce fait, est source de pollution.

15 Un objectif de la présente invention est de proposer une composition pour la fabrication d'un film utilisable à titre d'emballage, qui présente une aptitude améliorée à se dégrader.

Un second objectif de l'invention est de fournir une composition dont au moins une partie est formée de matériaux facilement
20 disponibles et/ou dont la fabrication ne nécessite pas la consommation de grandes quantités d'énergie.

La présente invention vise également à fournir une composition de film permettant d'obtenir des emballages imperméables à l'humidité et/ou aux graisses.

25 Un autre objectif est de fournir une composition permettant d'obtenir un film pouvant être utilisé directement pour la fabrication d'un emballage ou en tant qu'élément constitutif d'un matériau d'emballage, ce film étant, par exemple, contrecollé contre un support, formé par exemple de papier ou de carton.

30 Bien entendu, la composition de l'invention permet d'obtenir un film inerte vis-à-vis des produits destinés à être emballer, notamment lorsque ceux-ci sont constitués par des produits alimentaires.

Cette composition pour la fabrication d'un film au moins partiellement biodégradable, destiné notamment à constituer un emballage en lui-même ou à être contrecollé sur au moins une paroi d'un support formant emballage, est caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange
5 formé d'une masse à base d'hydrocolloïdes, notamment d'origine algale, et d'un ou plusieurs autres composants choisis parmi les stabilisants et les raidisseurs, ce ou ces autres composants conférant au film des propriétés de résistance mécanique.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses mais non
10 limitatives :

- lesdits hydrocolloïdes sont d'origine marine ;
- la masse à base d'hydrocolloïdes est essentiellement obtenue à partir d'algues choisies dans le groupe constitué par les Chlorophycées, les Rhodophycées, les Phéophycées, ou d'un mélange de celles-ci ;
15 - lesdites algues sont choisies parmi celles du genre Laminaria, Fucus, Ascophyllum, Sargassum, Saccorhiza ;
- lesdites algues sont choisies préférentiellement parmi les espèces Fucus vesiculosus, Fucus serratum, Laminaria digitata et Laminaria elongata ;
- 20 - lesdits hydrocolloïdes sont constitués par un alginat ;
- le ou lesdits autres composants sont choisis dans le groupe constitué par la chitine, la coquille d'oeuf, les extraits d'os de seiche, les matériaux pulvérulents obtenus par broyage de coquillages, les composants à base de pulvérulents minéraux, les composants à base de cellulose, les
25 élastomères, les fibres végétales, les substances apportant des cations bi ou polyvalents.

De préférence, la composition comprend un alginat et un élastomère.

Dans une autre forme de réalisation, cette composition
30 comprend un alginat et des fibres de cellulose. Encore dans une autre forme de réalisation la composition comprend un alginat, un élastomère et des fibres de cellulose.

Un élastomère préféré est constitué par du latex.

Avantageusement, la composition comprend un matériau apportant des ions Ca^{++} .

Dans une forme de réalisation préférée, la composition contient environ 20 à 50% d'alginate.

5 L'invention concerne également un film obtenu à partir d'une composition conforme à l'une ou l'autre des caractéristiques évoquées ci-dessus.

Afin de le rendre imperméable à l'humidité et/ou aux graisses, ce film est traité à l'aide d'une substance tannante. Cette substance
10 consiste de préférence en un alun, notamment un alun de potasse.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, cette description étant faite en référence au dessin annexé dans lequel la figure 1 est un diagramme triangulaire permettant de déterminer les caractéristiques
15 physiques d'un film obtenu au moyen de la composition de la présente invention en fonction du dosage des composants qui la constituent.

Dans l'ensemble de la description et des revendications, on entend par "stabilisant" un matériau propre à donner au film des caractéristiques d'élasticité et de souplesse. On entend par "raidisseur" un
20 matériau permettant "d'armer" le film, c'est-à-dire de lui conférer une bonne résistance mécanique, notamment à la traction.

Des hydrocolloïdes utilisables dans le cadre de l'invention sont, entre autres, des hydrocolloïdes d'origine algale. De préférence, les algues sont choisies parmi les familles constituées par les Chlorophycées,
25 les Rhodophycées et les Phéophycées. On peut utiliser aussi bien des algues marines que des algues d'eau douce. Les algues de culture, de dérive ou d'échouage conviennent également pour la préparation de la composition conforme à l'invention.

Les hydrocolloïdes d'origine algale, encore dénommés
30 phycocolloïdes sont constitués par des polysaccharides, à savoir essentiellement les alginates, les carraghénanes et les agars. Ces polysaccharides, connus pour leurs propriétés épaississante et gélifiante, sont essentiellement contenus au niveau des parois cellulaires des macro-algues.

D'autres hydrocolloïdes peuvent être utilisés dans le cadre de
35 l'invention, par exemple les hydrocolloïdes de synthèse.

Des exemples de réalisation de films à partir de compositions conformes à l'invention seront exposés ci-après.

Les matériaux préférés, utilisés dans le cadre de ces exemples sont les suivants :

- | | |
|---|---|
| 5 | - hydrocolloïde : alginate d'origine algale ; |
| | - stabilisant latex |
| | et/ou et/ou |
| | - raidisseur fibres de cellulose. |

10

Les alginates sont des polysaccharides que l'on trouve dans les thalles des algues brunes sous forme de gel.

Sous forme calcique, les alginates entièrement réticulés ne sont pas solubles, même à chaud.

15

Lorsqu'un polysaccharide hydrosoluble est mis au contact de l'eau, les molécules de solvant se fixent d'abord sur les sites disponibles correspondant aux régions les moins "organisées" des macromolécules. On obtient un gel constitué de molécules plus ou moins gonflées suivant les forces de cohésion qui s'exercent entre les macromolécules. Ces gels se forment par association de zones régulièrement plissées qui sont stabilisées par des ions Ca^{++} neutralisant chacun deux charges négatives sur deux chaînes macromoléculaires différentes. Ce modèle de gélification est appelé boîte à oeufs ("egg box model").

20

Certaines caractéristiques des gels d'alginates les rendent favorables à la formation de films, à savoir :

25

- barrière aux huiles et matières grasses,
- peu résistant à l'eau (mais plus que les autres colloïdes),
- faible barrière à l'humidité (mais plus forte que les autres colloïdes),

30

- bonne imperméabilité aux gaz,
- bonne imperméabilité aux micro-organismes.

Dans les essais suivants, on utilisera une solution aqueuse d'acide alginique ou d'alginate de sodium à 5%. Cette solution présente toutes les caractéristiques d'un gel d'alginate.

Le latex ou suc laiteux des plantes à caoutchouc se trouve selon les espèces, dans les cellules, les vaisseaux ou les tubules. Ce suc s'écoule de l'arbre lorsqu'il a été entaillé.

Le latex du caoutchouc naturel est essentiellement une
5 dispersion aqueuse de polyisoprène finement divisé.

Dans les essais suivants, on utilisera le REVULTEX "LA" (marque déposée) qui est un latex de caoutchouc naturel pré-vulcanisé à basse teneur en ammoniacque (concentration en extrait sec 60,5%).

10

La présence d'ions Ca^{++} ou d'autres cations multivalents dans un solution d'alginate provoque une réticulation (réaction de pontage) entre les chaînes de polysaccharides et empêchent la solubilisation.

Les liaisons par ces ions ne sont pas simplement de type
15 électrostatique mais il s'agit de véritables chélates qui conduisent à la formation de zones agrégées (boîte à oeufs). Ce sont les blocs guluroniques des alginates qui peuvent adopter cette structure.

La présence d'ions Ca^{++} dans la solution ammoniacale de latex provoque un début de réticulation entre les chaînes du polymère.

20 La présence d'ions Ca^{++} , apportés par le chlorure de calcium, provoque la coagulation simultanée des deux constituants d'un mélange (alginate et latex).

L'analyse du spectre d'une solution de latex seul en ultra-violet montre une bande d'absorption avec un maximum à 220 nm.
25 Cette bande correspond à une transition π, π^* du polyene de la molécule de latex.

Lorsqu'on ajoute à la solution de latex, l'alginate, on constate qu'il y a un déplacement de cette bande vers les courtes longueurs d'ondes avec un maximum à 198 nm (déplacement hypsochrome).

30 Ces résultats montrent que l'on forme un nouveau polymère. Les liaisons entre les molécules d'alginate et de latex sont favorisées par les ions Ca^{++} . On peut donc supposer qu'il y a un pontage entre les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ du polyisoprène et les chaînes de polysaccharides.

Dans les essais suivants, on utilisera une solution de chlorure de calcium à faible concentration (0,001M).

5 L'utilisation de fibres de cellulose permet d'augmenter la résistance mécanique d'un film à bases d'alginate.

La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucane.

Ce polymère naturel joue un rôle structural dans la grande majorité des parois végétales.

10

Nous allons décrire ci-après une méthode de fabrication d'un film en laboratoire.

Suivant le pourcentage en poids sec de chaque composant que
15 l'on désire obtenir dans le film, on introduit une masse connue de chaque solution (solution d'alginate à 5%, solution ammoniacale de latex à 60,5% d'extraits secs) dans un becher. Une fois le mélange homogénéisé, on ajoute 10% de solution de chlorure de calcium (0,001M).

Le mélange ainsi obtenu est étalé sur une plaque de verre à
20 l'aide d'une règle de façon à obtenir la surface la plus régulière possible. La plaque de verre est ensuite placée dans une étuve à 60°C pendant environ 3 heures.

Une fois sec le film ainsi obtenu adhère à la plaque de verre. La plaque de verre est plongée dans une solution d'alun de potasse jusqu'au
25 décollement complet du film.

1 - Films à base d'alginate et de latex

On fabrique plusieurs films selon le protocole développé
30 ci-dessus en faisant varier le pourcentage d'alginate et de latex.

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau suivant :

5	Composit° du film		Caractéristiques physiques	Résistance mécanique	Résistance chimique*	Résistance à l'eau
	Alginate	Latex				
10	0%	100%	souple	solide	+++	+++
	16%	84%	souple	solide	+++	+++
	30%	70%	souple	moins solide	+++	+++
	80%	20%	cassant	très fragile	+++	+++
	100%	0%	cassant	très fragile	+++	+++

+++ : ce symbole correspond à une bonne résistance du film pendant un temps donné.

* : La résistance chimique a été testée en plongeant des morceaux de films dans différentes solutions pendant plusieurs heures (acides : acide acétique, acide chlorhydrique, acide nitrique ; base : soude).

D'après les résultats obtenus, on constate que pour avoir à la fois un film souple et solide, il faut utiliser de préférence un mélange contenant 20% d'alginate et 80% de latex (poids secs).

2 - Film à base d'alginate, de latex et de fibres de cellulose

Suivant le protocole décrit plus haut, on réalise un film contenant : 45% d'alginate, 35% de fibres de cellulose, et 20% de latex.

On obtient ainsi un film composé en majorité d'alginate dont les caractéristiques physiques sont : la souplesse, la solidité et la résistance à l'eau.

L'observation au microscope à balayage électronique du film à base d'alginate, de latex et de fibres de cellulose montre des liaisons entre les fibres de cellulose et le mélange d'alginate et latex.

Les propriétés du film obtenu sont regroupées dans le tableau suivant :

5	Résistance aux acides	HCl H ₂ SO ₄ CH ₃ COOH	bonne résistance résistance moyenne bonne résistance
	Résistance aux bases	NaOH	bonne résistance
10	Résistance aux huiles	Paraffine liquide huile végétale huile de lin acide oléique	bonne résistance bonne résistance bonne résistance bonne résistance
15	Résistance aux températures (1 minute)*	100° à 180° C	bonne résistance jusqu'à 180°C. A partir de 120°C, au-dessus de 5 mn : instabilité thermique
20			

* A titre comparatif, le temps nécessaire pour le thermoformage d'un film est de 40 secondes pour une température élevée.

Suivant la composition en alginate, latex et fibres de cellulose, on obtient un film avec des caractéristiques physiques différentes. Ces résultats peuvent être représentés sous forme d'un diagramme triangulaire (voir figure 1).

En fonction des pourcentages des différents constituants, on se situe dans l'une des zones 1, 2 et 3, qui correspondent respectivement à des films présentant des caractéristiques accentuées d'élasticité, de résistance mécanique et de bonne aptitude filmogène.

Le point A correspond à une composition comportant 45% d'alginate, 20% de latex et 35% de fibres de cellulose.

On notera que le traitement du film à l'alun, notamment à l'alun de potasse permet d'imperméabiliser le film obtenu.

3 - Biodégradabilité des différents films

L'utilisation de composants naturels (alginate, latex, fibres de cellulose) laisse supposer que les films réalisés sont biodégradables. La
5 résistance à l'eau obtenue par le traitement du film à l'alun est suffisante pour que ce film soit utilisé comme emballage. Mais, à long terme, cette résistance diminue, ce qui permet le déclenchement de la biodégradabilité.

Au bout de plusieurs semaines, on constate qu'une colonie de champignons "Cladosporium", déposée sur un échantillon de film s'est
10 développée et le recouvre en totalité.

4 - Traitement du carton

L'utilisation du carton comme emballage dans le domaine de
15 l'agro-alimentaire (ex : barquettes) présente des inconvénients car, au contact de l'eau (provenant des aliments), celui-ci perd sa rigidité et se déchire.

Le traitement consiste essentiellement à recouvrir les feuilles de carton d'un film tel qu'obtenu dans les exemples précédents.

20 L'utilisation de ce type de film permet d'obtenir, après un traitement dans une solution d'alun, un carton résistant un certain temps à l'eau, dont les composants restent d'origine naturelle donc biodégradables.

Les tests ont été effectués sur des feuilles de carton non pré-encollées.

25 Afin de faciliter l'adhésion du film à base d'alginate sur la feuille de carton, il est nécessaire de traiter celle-ci dans une solution d'acide citrique (0,1M) pendant 10 minutes environ.

L'acide citrique est ensuite éliminé par trois rinçages à l'eau distillée.

30 La feuille de carton précédemment traitée est plongée dans une solution composée de 55% d'alginate et 45% de fibres de cellulose (poids sec). Cette solution contient 10% de chlorure de calcium (0,001M).

Une fois sèche la feuille de carton se trouve recouverte d'un film à base d'alginate et de fibres.

On réalise ensuite un traitement de la feuille de carton recouverte d'un film à base d'alginate et de fibres dans une solution d'alun de potasse à 4% (15 minutes). Ce traitement a pour but de lui donner une résistance à l'eau pendant un certain temps.

5 Par ce traitement, on obtient un carton recouvert d'un film à base d'alginate et de fibres de cellulose.

Les fibres de cellulose ont la particularité d'augmenter la résistance mécanique (solidité, résistance à l'étirement) du carton traité. Cette propriété est facilement mise en évidence par simple comparaison
10 avec du carton non traité.

Le carton étant recouvert d'un film d'alginate et de fibres de cellulose celui-ci possède les mêmes propriétés que le film. Le traitement à l'alun de potasse lui confère une résistance à l'eau, ce qui permet d'éviter qu'il se déchire lorsqu'il est mis en contact avec des matières humides. Ces
15 résultats sont facilement mis en évidence par comparaison avec du carton non traité lors d'une immersion dans l'eau.

Le carton traité possède les mêmes caractéristiques que le film c'est-à-dire, une bonne résistance aux acides, aux bases, et aux huiles.

20

Pour une fabrication industrielle de la composition conforme à l'invention, on met en oeuvre le processus suivant.

La matière algale est broyée et précitée en milieu alcalin afin d'obtenir les hydrocolloïdes. Le broyat est ensuite coagulé en milieu acide
25 puis stabilisé par filtration ou par réchauffement.

A la masse ainsi préparée, on incorpore les charges additives choisies parmi les stabilisateurs et les raidisseurs. La masse est ensuite broyée puis traitée par assèchement thermique.

Selon d'autres modes de réalisation, cette masse est traitée
30 par lyophilisation, ultrafiltration par un rayonnement de micro-ondes ou par désydratation, selon les propriétés recherchées. La masse est alors réduite en granules.

On peut alors utiliser ces granules pour former un film, par exemple par calandrage, soufflage, coextrusion, laminage ou par étirage.

La composition de l'invention permet également de réaliser un film multicouches, avec dans chaque couche des proportions de constituants différentes.

La technique de fabrication de ce type de film s'apparente à
5 la technique papetière.

Il est possible d'introduire dans la composition des charges telles que de la coquille d'oeuf ou de l'os de seiche en poudre. Leur utilisation contribue non seulement à améliorer la résistance mécanique du film mais également à apporter des ions calcium. Le dosage de ces
10 composants doit être ajusté pour ne pas obtenir un film à l'aspect granuleux.

En fonction de la nature des stabilisants et des raidisseurs (origine naturelle ou non), il est possible de faire varier l'aptitude du film à se dégrader. Ainsi, il est possible de fabriquer un film comportant du
15 latex synthétique.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la fabrication d'un film au moins partiellement biodégradable, destiné notamment à constituer un emballage en lui-même ou à être contrecollé sur au moins une paroi d'un support formant emballage, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange formé
5 d'une masse à base d'hydrocolloïdes, notamment d'origine algale, et d'un ou plusieurs autres composants choisis parmi les stabilisants et les raidisseurs, ce ou ces autres composants conférant au film des propriétés de résistance mécanique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce
10 que les hydrocolloïdes sont d'origine marine.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite masse à base d'hydrocolloïdes est essentiellement obtenue à partir d'algues choisies dans le groupe constitué par les Chlorophycées, les Rhodophycées, les Phéophycées, ou d'un mélange de celles-ci.

15 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que lesdites algues sont choisies parmi celles du genre Laminaria, Fucus, Ascophyllum, Sargassum, Saccorhiza.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que lesdites algues sont choisies parmi les espèces Fucus vesiculosus, Fucus
20 serratum, Laminaria digitata et Laminaria elongata.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que lesdits hydrocolloïdes sont constitués par un alginate.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6,
25 caractérisée en ce que le ou lesdits autres composants sont choisis dans le groupe constitué par la chitine, la coquille d'oeuf, les extraits d'os de seiche, les matériaux pulvérulents obtenus par broyage de coquillages, les composants à base de pulvérulents minéraux, les composants à base de cellulose, les élastomères, des fibres végétales, les substances apportant des
30 cations bi- ou polyvalents.

8. Composition selon les revendications 6 et 7 prises en combinaison, caractérisée en ce qu'elle comprend un alginate et un élastomère.

9. Composition selon les revendications 6 et 7 prises en combinaison, caractérisée en ce qu'elle comprend un alginate et des fibres de cellulose.

5 10. Composition selon les revendications 6 et 7 prises en combinaison, caractérisée en ce qu'elle comprend un alginate, un élastomère et des fibres de cellulose.

11. Composition selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que ledit élastomère est constitué de latex.

10 12. Composition selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau apportant des ions Ca^{++} .

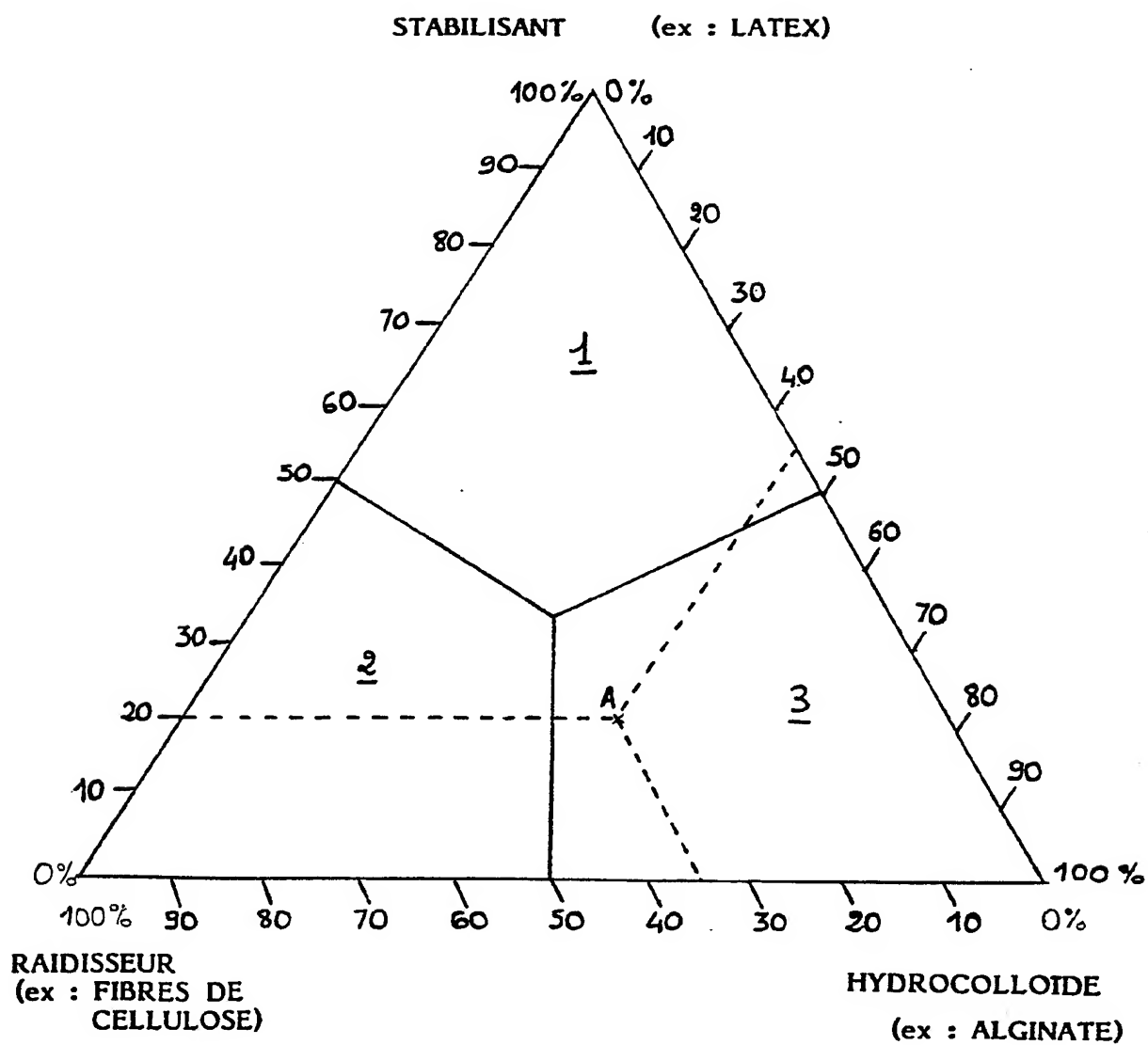
13. Composition selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend environ 20 à 50% d'alginate.

14. Film obtenu à partir d'une composition conforme à l'une des revendications 1 à 13.

15 15. Film selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est traité à l'aide d'une substance tannante.

16. Film selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite substance est un alun, notamment un alun de potasse.

1 / 1

FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/01240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. ⁵ B65D65/46; C08L5/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. ⁵ B65D; C08L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	FR,A, 2 605 335 (BIZET ET AL) 22 April 1988 see the whole document ---	1,6-8, 11,14		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 16, No. 76 (C-914) 25 February 1992 & JP,A, 32 69 059 (SUMITOMO METAL IND LTD) 29 Novembre 1991 see abstract ---	1		
A	US,A, 4 992 220 (NERI ET AL) 12 February 1991 see the whole document -----	1		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 27 April 1993 (27.04.93)		Date of mailing of the international search report 13 May 1993 (13.05.93)		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9201240
SA 69587

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

27/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2605335	22-04-88	None	
US-A-4992220	12-02-91	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 92/01240

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> CIB 5 B65D65/46; C08L5/00 </div>		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	B65D ; C08L	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	FR,A,2 605 335 (BIZET ET AL) 22 Avril 1988 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 76 (C-914)25 Février 1992 & JP,A,32 69 059 (SUMITOMO METAL IND LTD) 29 Novembre 1991 voir abrégé ---	1
A	US,A,4 992 220 (NERI ET AL) 12 Février 1991 voir le document en entier -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 AVRIL 1993		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13.05.93
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé SMITH C.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9201240
SA 69587

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27/04/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2605335	22-04-88	Aucun	
US-A-4992220	12-02-91	Aucun	

EPO FORM P0472